

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN CHEMICAL-RESISTANCE AND VACUUM FORMABILITY

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a thermoplastic resin composition excellent in chemical-resistance, vacuum formability, impact-resistance, and strength, which can be used for the inside wall and the door interior of a refrigerator. CONSTITUTION: The thermoplastic resin composition comprises: (A) a graft polymer graft-polymerized by emulsion-polymerizing 20-60pts.wt. of a diene synthetic rubber and 100pts.wt. of a mixture comprising 20-30wt% of a vinyl cyanide compound and 80-70wt% of an aromatic vinyl compound; (B) a graft polymer graft-polymerized by emulsion-polymerizing 20-60pts.wt. of an acryl synthetic rubber and 100pts.wt. of the mixture comprising 20-30wt% of the vinyl cyanide compound and 70-80wt% of the aromatic vinyl compound; (C) a linear vinyl cyanide compound-aromatic vinyl compound copolymer produced by copolymerizing 40-50wt% of the vinyl cyanide compound and 60-50wt% of the aromatic vinyl compound; (D) a branched vinyl cyanide compound-aromatic vinyl compound copolymer produced by copolymerizing 30-35wt% of the vinyl cyanide compound and 70-65wt% of the aromatic vinyl compound, wherein the weight ratio of (A)+(B):(C)+(B) is 50:50-20:80, the weight ratio of (A):(B) is 10:1-1:1, and the weight ratio of (C):(D) is 10:1-5:1. The vinyl cyanide compound is acrylonitrile or methacrylonitrile and the aromatic vinyl compound is selected from the group consisting of styrene, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, vinyl xylene, and etc.

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08L 25/12

(11) 공개번호 특2002 - 0050475
(43) 공개일자 2002년06월27일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0079629
(22) 출원일자 2000년12월21일

(71) 출원인 제일모직주식회사
안복현
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 최진환
경기도의왕시고천동332 - 2제일모직주식회사종합연구소
김성국
경기도의왕시고천동332 - 2제일모직주식회사종합연구소
이경남
경기도의왕시고천동332 - 2제일모직주식회사종합연구소
정중훈
경기도의왕시고천동332 - 2제일모직주식회사종합연구소

(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 있음

(54) 내약품성과 진공성형성이 우수한 열가소성 수지 조성물

요약

본 발명은 (A) 디엔계 합성고무 20 ~ 60 중량부에 시안화비닐 화합물 20 ~ 30 중량%와 방향족비닐 화합물 80 ~ 70 중량%의 혼합물 100 중량부를 통상의 유화중합에 의하여 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체, (B) 아크릴계 합성 고무 20 ~ 60 중량부에 시안화비닐 화합물 20 ~ 30 중량%와 방향족비닐 화합물 80 ~ 70 중량%의 혼합물 100 중량부를 통상의 유화중합에 의하여 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체, (C) 시안화비닐 화합물 40 ~ 50 중량%와 방향족비닐 화합물 60 ~ 50 중량%를 공중합시킨 선형 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체, (D) 시안화비닐 화합물 30 ~ 35 중량%와 방향족비닐 화합물 70 ~ 65 중량%를 공중합시킨 분지형 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체로 이루어지고, 상기 (A) + (B) : (C) + (D)의 중량비가 50 : 50 내지 20 : 80의 범위이고, (A) : (B)의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 1범위이며, (C) : (D)의 중량비는 10 : 1 내지 5 : 1의 범위인 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물은 내약품성 및 진공성형성이 우수하여 냉장고의 내상용 성형품에 사용되기에 적합한 특징이 있다.

색인어

내약품성, 진공성형성, 시안화비닐 화합물, 방향족비닐 화합물, 분지형 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 내약품성과 진공성형성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 냉장고의 내부벽면과 도어(door)의 내부에 사용할 수 있는 수지 조성물로서 특히 발포제 HCFC141b에 대하여 내약품성을 갖는 수지 조성물에 관한 것이다.

발명의 배경

냉장고의 내부 벽면과 도어의 내부는 수지 조성물로 제조된다. 통상 압출기에 의하여 시이트(sheet)로 제조한 다음, 이 시이트를 진공성형하여 냉장고의 내부벽면과 도어의 내부를 제작한다. 이렇게 제조된 내상용 성형품과 냉장고 외부의 철판 하우징을 조립하고, 상기 내상용 성형품과 철판 하우징 사이에 우레탄을 주입한 후 발포시켜 고화시킴으로써 냉장고의 단열상체가 제작된다.

일반적으로 냉장고 내상용 성형품을 제조하기 위한 수지로는 통상의 아크릴로니트릴 - 부타디엔 - 스티렌 공중합체 수지(이하, 'ABS 수지'라 함)를 사용하여 왔다. 통상의 ABS 수지는 SAN 공중합체를 포함하는 ABS 수지이다. ABS 수지는 디엔계 합성고무에 10 ~ 40 중량%의 시안화비닐 화합물과 90 ~ 60 중량%의 방향족비닐 화합물과의 단량체 혼합물을 그래프트 공중합시켜 얻은 수지이다. SAN 공중합체는 10 ~ 40 중량%의 시안화비닐 화합물과 90 ~ 60 중량%의 방향족비닐 화합물을 공중합시킨 수지이다. SAN 수지는 일반적으로 선형구조를 가지고 있다.

냉장고의 내상용 성형품에 SAN 공중합체를 포함하는 ABS 수지가 사용되어온 이유는 상기 수지가 우수한 강성과 내충격성을 가지며, 진공성형성이 좋고, 성형품의 외관이 양호하며, 경질 우레탄폼의 발포제로 사용되는 프레온(CFC11)에 대하여 내약품성이 우수하기 때문이다. 그러나, CFC11이 오존층을 파괴한다는 것이 밝혀짐에 따라 CFC11을 대체하여 HCFC141b가 우레탄폼의 발포제로 사용되고 있다.

한편, HCFC141b는 통상적인 냉장고 내상용 성형품의 수지를 용해시켜 냉장고가 제조된 후 그 성형품에 크랙을 발생시키는 문제점을 갖는다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 발명자들은 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 강성 및 충격강도가 높고 열변색이 없으며 또한 HCFC141b에 대한 내약품성이 우수하여 HCFC141b를 발포제로 사용하는 냉장고의 내상에 사용될 수 있는 열가소성 수지 조성물을 개발하여 특허받은 바 있다(대한민국특허 제199246호, 미국특허 제5,747,587호, 일본특허 제2843799호). 상기의 발명에 따른 수지 조성물은 내약품성 및 냉장고 내상용 수지가 필요로 하는 일반적인 물성은 우수하지만, 진공성형성은 종래의 수지보다 불량하여 냉장고 내상체의 제작에 필요한 시이트의 두께가 두꺼워지는 단점이 있었다.

따라서, 본 발명자들은 상기 발명의 단점을 보완하기 위하여 상기 발명의 구성성분 중 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체(D)를 분지형인 구조로 첨가함으로써 내약품성, 특히 HCFC141b에 대한 저항이 뛰어난은 물론 진공성형성도 우수하여 냉장고의 성형품에 사용될 수 있는 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 충격강도와 강성이 높고, 성형품으로 가공할 때 열변색이 없는 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 충격강도와 강성이 높고, 성형품으로 가공할 때 열변색이 없을 뿐만 아니라, 진공성형성도 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 HCFC141b에 대한 내약품성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 HCFC141b를 발포제로 사용하는 냉장고의 내상용 성형품에 사용될 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

발명의 상기 목적 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의해 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 구성 및 작용

발명의 요약

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 디엔계 합성고무 20 ~ 60 중량부에 시안화비닐 화합물 20 ~ 30 중량%와 방향족비닐 화합물 80 ~ 70 중량%의 혼합물 100 중량부를 통상의 유화중합에 의하여 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체, (B) 아크릴계 합성고무 20 ~ 60 중량부에 시안화비닐 화합물 20 ~ 30 중량%와 방향족비닐 화합물 80 ~ 70 중량%의 혼합물 100 중량부를 통상의 유화중합에 의하여 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체, (C) 시안화비닐 화합물 40 ~ 50 중량%와 방향족비닐 화합물 60 ~ 50 중량%를 공중합시킨 선형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체, (D) 시안화비닐 화합물 30 ~ 35 중량%와 방향족비닐 화합물 70 ~ 65 중량%를 공중합시킨 분지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체로 이루어지고, 상기 (A) + (B) : (C) + (D)의 중량비가 50 : 50 내지 20 : 80의 범위이고, (A) : (B)의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 1범위이며, (C) : (D)의 중량비는 10 : 1 내지 5 : 1의 범위인 것을 특징으로 하는 수지 조성물이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 진공성형성이 우수하고, 충격강도와 강성이 높으며, 성형품으로 가공할 때 열변색이 없으며, 또한 HCFC141b에 대한 내약품성이 우수하기 때문에 HCFC141b를 발포제로 사용하는 냉장고의 내상용 성형품에 사용되기에 적합하다.

이하 본 발명의 상세한 내용을 하기에 설명한다.

발명의 구체예에 대한 상세한 설명

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 디엔계 합성고무에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물을 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체, (B) 아크릴계 합성고무에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물을 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체, (C) 40 ~ 50 중량%의 시안화비닐 화합물과 60 ~ 50 중량%의 방향족비닐 화합물을 공중합시킨 선형 공중합체 및 (D) 30 ~ 35 중량%의 시안화비닐 화합물과 70 ~ 65 중량%의 방향족비닐 화합물을 공중합시킨 분지형 공중합체로 이루어진다. 각각의 성분에 대한 설명은 다음과 같다.

(A) 디엔계 합성고무에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물을 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체

디엔계 합성고무 라텍스 20 ~ 60 중량부(고형분 기준)에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 혼합물 100 중량부를 혼합하여 통상의 유화중합에 의하여 그라프트 중합체를 제조한다. 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 혼합물에는, 20 ~ 30 중량%의 시안화비닐 화합물과 80 ~ 70 중량%의 방향족비닐 화합물이 사용된다. 상기 그라프트 중합체에서 연속상으로 존재하는 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 공중합체(SAN 공중합체)중에서, 시안화비닐 화합물의 함량이 20 ~ 30 중량%이고, 디엔계 고무에 그라프트되어있는 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체는, 전체 그라프트 중합체(A)에 대하여 40 ~ 70 중량%인 것이 바람직하다.

여기서 사용되는 디엔계 합성고무로는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌, 부타디엔 - 스티렌 공중합체, 부타디엔 - 아크릴로니트릴 공중합체 등이 있으며, 이 중에서 폴리부타디엔, 부타디엔 - 스티렌 공중합체, 부타디엔 - 아크릴로니트릴 공중합체가 바람직하다. 고무입자는 그 평균 입경이 0.1 ~ 0.6 μm 인 것이 바람직하며 0.2 ~ 0.5 μm 인 것이 더 바람직하다. 그라프트 중합체에 사용되는 고무입자의 크기는 수지 조성물의 충격강도와 광택에 직접적인 영향을 미친다. 고무입자의 평균입경이 0.1 μm 보다 작을 경우 충분한 충격강도를 나타내지 못하고, 0.6 μm 보다 큰 경우 광택이 저하되는 단점이 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 디엔계 고무의 평균 입경은 0.1 ~ 0.6 μm 의 범위이어야 한다.

상기 그라프트 중합체에 있어서, 디엔계 합성고무에 그라프트되는 SAN 공중합체의 양은 최종 제품인 본 발명의 수지 조성물의 충격강도와 인장강도에 영향을 미치는데, 이 점을 고려하면 디엔계 합성고무에 그라프트되는 SAN 공중합체의 양은 전체 그라프트 중합체(A)에 대하여 40 ~ 70 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 그라프트 중합체(A)내에서 연속상으로 존재하는 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 공중합체 중에서, 시안화비닐 화합물의 함량은 20 ~ 30 중량%의 범위이어야 한다. 이 양이 20 중량% 이하이면 본 발명의 다른 성분인 공중합체(C) 및 공중합체(D)와의 상용성이 불량하여 충격강도가 저하되며, 30 중량% 이상이면 내약품성은 향상되지만 수지 조성물을 시이트상으로 가공하기 위한 압출공정시에 황변이 심하게 일어나는 단점이 있다.

그라프트 중합체(A)를 제조하기 위한 시안화비닐 화합물로는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 있으며, 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

그라프트 중합체(A)를 제조하기 위한 방향족비닐 화합물로는 스티렌, 알파 메틸스티렌, 파라 - 메틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌 및 비닐나프탈렌이 있으며, 이들은 각각 단독으로 혹은 혼합하여 사용될 수 있다.

(B) 아크릴계 합성고무에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물을 그라프트 중합시킨 그라프트 중합체

아크릴계 합성고무 라텍스 20 ~ 60 중량부(고형분 기준)에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 혼합물 100 중량부를 혼합하여 통상의 유화중합에 의하여 그라프트 중합체를 제조한다. 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 혼합물은, 20 ~ 30 중량%의 시안화비닐 화합물과 80 ~ 70 중량%의 방향족비닐 화합물이 사용된다. 상기 그라프트 중합체에서 연속상으로 존재하는 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 공중합체(SAN 공중합체)중에서, 시안화비닐 화합물의 함량이 20 ~ 30 중량%이고, 아크릴계 고무에 그라프트되어 있는 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체는, 전체 그라프트 중합체(B)에 대하여 40 ~ 70 중량%인 것이 바람직하다.

상기 그라프트 중합체(B)를 제조하기 위한 아크릴계 합성고무는 탄소수 2 ~ 8 개의 알킬아크릴레이트가 바람직하다. 아크릴계 고무에 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물을 그라프트 중합시킨 그라프트 중합체는 HCFC141b에 대한 내약품성이 우수한 특성을 갖는다. 아크릴계 합성고무 입자의 평균입경은 0.05 ~ 0.5 μm 의 범위가 가능하며, 0.1 ~ 0.3 μm 의 범위가 바람직하다. 아크릴계 고무입자의 평균입경은 상기 그라프트 중합체(A)의 디엔계 고무입자의 평균입경

보다 작은 것이 충격강도를 양호하게 유지할 수 있어 바람직하다. 아크릴계 고무입자의 평균입경이 클수록 중합안정도가 저하된다.

상기 그래프트 중합체(B)를 제조하기 위한 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물은 상기 그래프트 중합체(A)를 제조할 때와 동일하다.

(C) 40 ~ 50 중량%의 시안화비닐 화합물과 60 ~ 50 중량%의 방향족비닐 화합물을 공중합시킨 선형 공중합체

시안화비닐 화합물 40 ~ 50 중량%, 방향족비닐 화합물 60 ~ 50 중량%를 공중합시켜 시안화비닐 화합물의 함량이 38 ~ 45 중량%인 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체를 제조한다. 이 공중합체(C)는 GPC로 측정한 중량평균분자량이 100,000 ~ 200,000이며 분자량 분포(중량평균분자량/수평균분자량)는 1.8 ~ 2.5인 것이 바람직하다.

공중합체(C)에서, 시안화비닐 화합물의 함량은 내약품성에 영향을 미치는 인자로 알려져 있으며, 분자량 및 분자량 분포는 수지 조성물의 물성과 시이트 성형성 등에 영향을 미치는 인자로 알려져 있다. 공중합체(C)에서 시안화비닐 화합물의 함량이 38 중량% 미만인 경우에는 HCFC141b에 대한 내약품성이 부족하여 수지 조성물의 성형품에 크랙이 발생한다. 반면 그 함량이 45 중량%를 초과하면 가공시에 과부하가 걸리게 되며 황변이 발생하는 등의 문제점이 발생한다. 공중합체(C)의 중량평균 분자량이 100,000보다 낮을 경우 인장 강도, 충격 강도와 같은 역학적 물성이 저하되어 냉간고 내상용의 시이트로 사용이 불가능하고, 그 분자량이 200,000보다 클 경우 가공시에 황변현상이 심하게 발생하고 또한 유동성이 불량하여 시이트 성형 등 가공상에 어려움이 있다.

상기 공중합체(C)를 제조하기 위한 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물은 상기 그래프트 중합체(A)를 제조하기 위한 경우와 동일하다.

(D) 30 ~ 35 중량%의 시안화비닐 화합물과 70 ~ 65 중량%의 방향족비닐 화합물을 공중합시킨 분지형 공중합체

시안화비닐 화합물 30 ~ 35 중량%, 방향족비닐 화합물 70 ~ 65 중량%를 통상의 개시제와 다관능성 개시제를 혼합 사용하여 분지형으로 공중합시켜 시안화비닐 화합물의 함량이 28 ~ 35 중량%인 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체를 제조한다. 이 공중합체(D)는 GPC로 측정한 중량평균분자량이 350,000 ~ 450,000이며 분자량 분포(중량평균분자량/수평균분자량)는 2.0 ~ 3.0인 것이 바람직하다. 분지형 공중합체는 특히 진공성형성 향상을 위해서 필요한 조성물인데 일반적인 선형 공중합체 대비 월등한 진공성형성을 나타낸다. 중량평균분자량이 450,000를 초과하면 진공성형성은 우수하나 시이트 압출시 외관이 불량하여진다. 반면 350,000보다 낮으면 진공성형성 향상 효과가 나타나지 않는다.

상기 공중합체(C)를 제조하기 위한 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물은 상기 그래프트 중합체(A)를 제조하기 위한 경우와 동일하다.

본 발명의 수지 조성물을 제조하기 위하여 그래프트 중합체(A), 그래프트 중합체(B) 및 공중합체(C)만을 사용할 경우에 내약품성은 우수하지만, 충격강도, 인장강도 및 진공성형성이 저하된다. 이는 그래프트 중합체(A)와 공중합체(C)의 상용성 불량으로 인하여 충격강도가 저하되고, 공중합체(C)의 분자량이 낮아 진공성형성이 낮아지기 때문이다. 상기와 같은 불량현상을 제거하면서 양호한 내약품성을 유지하기 위하여 공중합체(C)보다 시안화비닐 화합물의 함량이 낮고 분자량이 높으면서 분지형 구조를 갖는 공중합체(D)를 함께 사용한다. 공중합체(D)는 시안화비닐 화합물의 함량이 공중합체(C)보다 낮아 그래프트 중합체(A)와의 상용성 불량이 개선되어 높은 충격강도가 유지되고 또한 높은 분자량과 분지구조로 인하여 진공성형성이 우수하다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기 (A) + (B) : (C) + (D)의 중량비는 50 : 50 내지 20 : 80의 범위이다. 이 비율은 수지 조성물의 충격강도나 인장강도와 같은 물성의 균형을 유지하는데 중요한 역할을 한다. 즉 (A) + (B)의 중량이 전체 수지 조성물에 대하여 50 중량부보다 많은 경우에 인장강도가 저하되고, 20 중량부보다 적은 경우에는 충격강도가 저하되어 냉장고 내상용 소재로서 적합한 물성을 갖지 못한다. 또한 본 발명의 전체 수지 조성물에 있어서, (A) : (B)의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 1의 범위이다. 이 비율은 수지 조성물의 내약품성과 충격강도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그래프트 중합체(B)는 아크릴계 고무를 사용한 것으로서 디엔계 고무를 사용한 그래프트 중합체(A)보다 내약품성이 우수한 특성을 갖는 반면, 충격강도가 저하되는 특성을 나타낸다. 따라서 (A)와 (B)의 비율을 10 : 1 내지 1 : 1의 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

본 발명의 전체 조성물에 있어서, (C) : (D)의 중량비는 10 : 1 내지 5 : 1의 범위이다. 이 비율은 수지 조성물의 내약품성, 역학적 강도, 유동성 및 진공성형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 공중합체(C)가 위의 비율보다 더 많은 양으로 사용되면 충격강도와 진공성형성이 저하되며, 더 적은 양으로 사용되면 내약품성이 저하된다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기의 실시예는 본 발명의 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니며, 본 발명을 예시하기 위한 것이다.

실시예

본 발명의 실시예에 따른 수지 조성물을 제조하기 위하여 각 성분들을 다음과 같이 제조하였다.

그래프트 중합체(A)의 제조

교반장치, 환류냉각기, 온도계, 및 조제첨가장치를 갖춘 유리제 중합반응기에 폴리부타디엔 라텍스(고무의 평균입경 0.3 μ m) 45중량부(고형분 기준)와 탈이온수 200 중량부를 넣어 질소기류하에서 교반하면서 4% 과염소산칼륨 수용액 7 중량부 및 단량체 혼합물로 스티렌 70중량부 및 아크릴로니트릴 30중량부를 첨가하고, t-도데실 머캡탄 0.1 중량부를 3시간동안 연속적으로 첨가하여 70℃에서 중합하였다. 여기서 얻은 라텍스를 90℃로 가열한 황산 수용액에 적하석출한 후, 세척, 탈수, 건조하여 그래프트 중합체(A)를 얻었다. 여기서 얻은 화합물의 그래프트율은 50%, 고무성분을 제외한 부분 중에서 아크릴로니트릴함량은 28 중량%였다.

아크릴계 고무의 제조

부틸아크릴레이트 49 중량부, 트리아릴이소시아네이트 0.5 중량부, 로진산칼륨 2.0 중량부, 및 탈이온수 90 중량부를 반응기에 넣고 반응기 온도를 45℃로 유지하면서 40분간 교반을 행하여 혼합물의 온도를 70℃로 상승시킨다. 혼합물 온도가 70℃에 도달하면 포타슘 퍼설페이트 0.17 중량부를 넣고 반응을 개시한다. 반응개시 후 중합율 60%에 이르면 부틸아크릴레이트 49.5 중량부, 트리아릴이소시아네이트 1.0 중량부, 로진산칼륨염 0.5 중량부, 및 이온교환수 30 중량부를 넣고 교반하여 프리에멀전 상태로 만든 혼합물을 2시간에 걸쳐 연속투입한 후 중합율 87% 시점에서 포타슘 퍼설페이트 0.07 중량부를 투입하여 70℃에서 반응시켜 중합율 98.3%인 고무질 라텍스를 얻었다.

그래프트 중합체(B)의 제조

상기에서 얻은 고무질 라텍스 고형분 50 중량부, 아크릴로니트릴 6.25 중량부, 및 스티렌 18.75 중량부의 존재하에 탈

이온수 110중량부를 첨가하여 혼합물의 온도를 45℃로 유지하면서 50분간 교반을 행한다. 여기에 로진산 칼륨염 0.45 중량부, 큐멘하이드퍼옥사이드 0.15 중량부, t-도데실 머캡탄 0.08 중량부를 넣고 온도를 67℃로 상승시킨다. 혼합물 온도가 67℃가 되면 에틸렌디아민테트라아세트산 디나트륨 0.12 중량부, 나트륨 포름알데히드 술폰실레이트 0.25 중량부 및 페로설페이트 0.005 중량부를 투입하여 반응개시한다. 반응개시후 중합율 70%에 이르면 아크릴로니트릴 6.25 중량부, 스티렌 18.75 중량부, 로진산칼륨 0.8 중량부, t-도데실 머캡탄 0.10 중량부, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 0.15 중량부, 및 탈이온수 40 중량부를 교반하여 프리에멀전 상태로 만든 혼합물을 3시간에 걸쳐 연속투입한다. 이 때 중합시간은 67℃에서 4시간, 78℃에서 1시간이다.

공중합체(C)의 제조

질소치환된 반응기에 탈이온수 160 중량부, 올레인산칼륨 3 중량부를 투입하고, 스티렌 20.2 중량부, 아크릴로니트릴 19.8 중량부를 1단계 단량체 혼합물로서 t-도데실 머캡탄 0.25 중량부와 함께 반응기내에 투입하고 충분히 유화시켰다. 혼합물을 교반하면서 온도를 60℃로 승온시킨후 과황산칼륨 0.3 중량부를 첨가하여 중합을 개시하고 65℃이상의 온도에서 중합반응을 계속하였다. 초기 단량체 혼합물을 30분 정도 중합시킨 후 제2단계 단량체 혼합물로 스티렌 32.8중량부, 아크릴로니트릴 27.2 중량부를 5시간 연속적으로 첨가하여 중합을 완료시켰다. 생성된 중합체의 아크릴로니트릴 함량은 40 중량%, GPC로 측정한 중량평균분자량은 140,000이며 수평균분자량은 68,000이었다.

공중합체(D)의 제조

질소치환된 반응기에 탈이온수 160 중량부, 올레인산칼륨 3 중량부를 투입하고, 스티렌 23.2 중량부, 아크릴로니트릴 16.8 중량부를 1단계 단량체 혼합물로서 t-도데실 머캡탄 0.2 중량부, 디비닐벤젠 0.1 중량부와 함께 반응기내에 투입하고 충분히 유화시켰다. 혼합물을 교반하면서 온도를 60℃로 승온시킨 후 과황산칼륨 0.3 중량부를 첨가하여 중합을 개시하고 65℃ 이상의 온도에서 중합반응을 계속하였다. 초기 단량체 혼합물을 30분 정도 중합시킨 후 제2단계 단량체 혼합물로 스티렌 36.8 중량부, 아크릴로니트릴 23.2 중량부를 5시간 연속적으로 첨가하여 중합을 완료시켰다. 생성된 중합체의 아크릴로니트릴 함량은 33 중량부, GPC로 측정한 중량평균분자량은 390,000 이며 수평균분자량은 165,000이었다.

실시예 1

상기에서 제조된 그라프트 중합체(A) 20 중량부, 그라프트 중합체(B) 10 중량부, 공중합체(C) 60 중량부, 공중합체(D) 10 중량부와 0.2 중량부의 산화방지제와 0.4 중량부의 활제를 혼합하고, 텀블러 믹서로 10분간 예비혼합하였다. 이 혼합물을 45 mm 직경의 동방향 2축 압출기를 통하여 압출하여 펠릿상태로 제조하였다. 이 때 압출기의 실린더 온도는 평균 220℃로 유지하였으며 스크류 RPM은 300으로 조정하였다. 제조된 펠릿으로부터 ASTM 방법에 의거하여 물성측정용 시편을 제조하였다. 또한 내약품성을 평가하기 위하여 30 × 150 × 2의 압축시편을 제조하였다. 이때 압축시편을 제조하기 위하여 히터의 온도를 220℃로 유지하였고 압축시간은 2분, 예비가열시간도 2분으로 유지하였다. 본 발명에 따른 성분 (A), (B), (C) 및 (D)의 함량은 표 1에 나타내었다.

상기에서 제조된 시편에 대하여 다음과 같이 물성과 내약품성을 측정하였다.

인장강도는 ASTM D638에 따라 측정하였다.

충격강도는 ASTM D256에 따라 측정하였다.

황색도지수는 ASTM D1925에 따라 측정하였다.

용융지수(Melt Index)는 ASTM D1238에 따라 측정하였다.

고온인장강도는 ASTM D638에 의거 150℃에서 인장강도를 측정하였다. 150℃에서의 인장강도가 높으면 진공성형성이 우수하다는 것을 나타낸다.

내약품성은 식 $5X_2 + 24Y_2 = 1$ 로 표시되는 타원을 1/4로 분할한 치구에 압축성형에 의하여 제작된 $30 \times 150 \times 2$ 의 시편을 고정시키고, 부피 5ℓ의 데시케이터 속에 HCFC141b 100 ml를 주입한 다음 30℃에서 8시간 방치하여 통상의 방법으로 임계변형을 계산하였다. 측정된 시편의 물성 및 내약품성을 표 1에 나타내었다.

실시예 2 - 6

수지 조성물의 각 성분의 함량을 표 1과 같이 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

비교실시예 1 - 6

본 발명에 따른 수지 조성물과 비교하기 위하여 각 성분 (A), (B), (C) 및 (D)의 함량을 변화시키거나 또는 일부를 혼합하지 않고 표 1과 같이 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

표 1의 성분 함량은 모두 중량부를 나타낸다.

[표 1]

실시예							비교실시예						
1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6	
성분	그래프트 중합체 (A)	20	15	27	20	30	15	10	30	20	20	40	10
그래프트 중합체 (B)	10	15	3	10	15	7	20	0	10	10	20	5	
공중합체 (C)	60	60	60	55	47	66	60	60	40	70	34	73	
공중합체 (D)	10	10	10	5	8	11	10	10	30	0	6	12	
물성	인장강도	490	492	490	495	450	550	492	493	515	475	390	600
충격강도	32	28	35	34	43	25	21	37	37	25	45	16	
황색도지 수	15	13	18	12	16	15	10	20	10	20	17	16	
내약품성	1.5	2.0	1.3	1.2	2.0	1.4	2.0	0.5	0.7	2.0	2.0	0.4	
고온인장 강도	6.5	6.5	6.6	6.1	6.3	6.7	6.7	6.5	8.0	4.5	6.2	6.8	
용융지수	7.0	7.2	7.2	8.0	6.8	6.8	7.1	7.2	3.1	9.0	6.5	7.5	

표 1에 나타난 바와 같이 비교실시예 1은 그래프트 중합체 (A) : (B)의 비율이 적정범위보다 낮아 실시예 대비 충격강도가 저하되었으며, 비교실시예 2는 그래프트 중합체 (A) : (B)의 비율이 적정범위보다 높아 내약품성이 저하되었다. 내약품성은 임계변형을 의미하는 것으로 통상 1.0 이상이어야 냉장고 내상재료로 사용될 수 있다. 비교실시예 3은 공중합체 (C) : (D)의 비율이 적정범위를 벗어나 용융지수가 낮아졌다. 용융지수가 적정값보다 낮으면 시이트 압출이 매우

어려운 단점이 있다. 비교실시예 4는 공중합체(D)를 첨가하지 않은 경우인데 이에 따른 수지 조성물은 실시예 대비 충격강도가 낮을 뿐만 아니라 진공성형성을 나타내는 고온인장강도가 낮다. 비교실시예 5와 6은 (A) + (B) : (C) + (D)의 비율이 적정범위를 벗어난 경우로서, 비교실시예 5의 경우는 인장강도의 저하를 나타내었으며, 비교실시예 6의 경우는 충격강도의 저하와 내약품성의 저하가 나타났다.

따라서, 본 발명의 구성성분 (A), (B), (C), 및 (D)를 적정 비율로 혼합하여 제조된 수지 조성물만이 우수한 진공성형성, 충격강도, 강성을 가지며, 성형품으로 가공할 때 열변색이 없어 HCFC141b를 발포제로 사용하는 냉장고의 내사용 성형품에 사용되기에 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 진공성형성이 우수하고, 충격강도와 강성이 높으며, 성형품으로 가공할 때 열변색이 없어 HCFC141b를 발포제로 사용하는 냉장고의 내사용 성형품에 사용할 수 있는 발명의 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 디엔계 합성고무 20 ~ 60 중량부에 시안화비닐 화합물 20 ~ 30 중량% 및 방향족비닐 화합물 80 ~ 70 중량%의 혼합물 100 중량부를 유화중합에 의하여 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체;

(B) 아크릴계 합성고무 20 ~ 60 중량부에 시안화비닐 화합물 20 ~ 30 중량% 및 방향족비닐 화합물 70 ~ 80 중량%의 혼합물 100 중량부를 유화중합에 의하여 그래프트 중합시킨 그래프트 중합체;

(C) 시안화비닐 화합물 40 ~ 50 중량%와 방향족비닐 화합물 60 ~ 50 중량%를 공중합시킨 선형 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체; 및

(D) 시안화비닐 화합물 30 ~ 35 중량%와 방향족비닐 화합물 70 ~ 65 중량%를 공중합시킨 분지형 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체;

로 이루어지고, 상기 (A) + (B) : (C) + (D)의 중량비가 50 : 50 내지 20 : 80의 범위이고, (A) : (B)의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 1의 범위이며, 그리고 (C) : (D)의 중량비는 10 : 1 내지 5 : 1의 범위인 것을 특징으로 하는 내약품성 및 진공성형성이 우수한 열가소성 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 그래프트 중합체(A)에 그래프트된 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체의 함량은 상기 그래프트 중합체(A)에 대하여 40 ~ 70 중량%이며, 그리고 상기 그래프트 중합체(B)에 그래프트된 시안화비닐 화합물 - 방향족비닐 화합물 공중합체 함량은 상기 그래프트 중합체(B)에 대하여 40 ~ 70 중량%인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 시안화비닐 화합물은 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴이며, 그리고 상기 방향족비닐 화합물은 스티렌, 알파 메틸스티렌, 파라 - 메틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌 및 비닐나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 디엔계 합성고무는 평균입경이 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 이며, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체 및 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 아크릴계 합성고무는 평균입경이 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 이며, 탄소수 2 ~ 8개의 알킬아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 공중합체(C)는 시안화비닐 화합물의 함량이 38 ~ 45 중량%이고, GPC로 측정한 중량평균분자량이 100,000 ~ 200,000의 범위이며, 중량평균분자량/수평균분자량이 1.8 ~ 2.5의 범위이고 그 구조가 선형이며, 그리고, 상기 공중합체(D)는 시안화비닐 화합물의 함량이 28 ~ 35 중량%이고, GPC로 측정한 중량평균분자량이 350,000 ~ 450,000의 범위이며, 중량평균분자량/수평균분자량이 2.0 ~ 3.0의 범위이고 그 구조가 분지형인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 6.

제1항에 따른 열가소성 수지 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 냉장고 내상용 성형품.